

TITANIUM COMPOSITE MATERIAL AND IMPLANT USING THE SAME

Patent number: JP2003268481
Publication date: 2003-09-25
Inventor: KAMIYA AKIRA; ISHI UEN
Applicant: NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
Classification:
- international: C22C32/00; A61C8/00; A61L27/00;
C22C1/05; C22C14/00
- european:
Application number: JP20020067960 20020313
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2003268481

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a titanium composite material and an implant using the same.

SOLUTION: This titanium composite material, having strength enhanced by dispersing magnesium oxide particles in a matrix comprising a titanium material to form a composite, is prepared by (1) mixing titanium or a titanium alloy with magnesium oxide particles and (2) sintering the resultant mixture by powder sintering. A biocompatible member for an organism is provided which contains the titanium composite material as a constituent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268481

(P2003-268481A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 2 2 C 32/00		C 2 2 C 32/00	H 4 C 0 5 9
A 6 1 C 8/00		A 6 1 C 8/00	Z 4 C 0 8 1
A 6 1 L 27/00		A 6 1 L 27/00	L 4 K 0 1 8
C 2 2 C 1/05		C 2 2 C 1/05	E
14/00		14/00	Z
		審査請求 有	請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-67960(P2002-67960)

(22) 出願日 平成14年3月13日 (2002.3.13)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 神谷 晶

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総
合研究所中部センター内

(72) 発明者 石 ウェン

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
洞2266番地の98 独立行政法人産業技術総
合研究所中部センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン基複合材料及びそれを用いたインプラント

(57) 【要約】

【課題】 チタン基複合材料及びそれを用いたインプラントを提供する。

【解決手段】 チタン系材料の母相に、酸化マグネシウム粒子を分散複合化して強度を向上させたチタン基複合材料であって、(1) チタン又はチタン合金に酸化マグネシウム粒子を混合する、(2) 上記混合粉末を粉末焼結法により焼結する、ことにより作製されたチタン基複合材料、及び前記のチタン基複合材料を構成要素として含むことを特徴とする生体適合作用を有する生体用部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン系材料の母相に、酸化マグネシウム粒子を分散複合化して強度を向上させたチタン基複合材料であって、(1)チタン又はチタン合金に酸化マグネシウム粒子を混合する、(2)上記混合粉末を粉末焼結法により焼結する、ことにより作製されたチタン基複合材料。

【請求項2】 酸化マグネシウム粒子の体積分率が、0.1～7.5vol%の範囲である請求項1記載のチタン基複合材料。

【請求項3】 酸化マグネシウムの原料粒径が、チタン原料粒径の1/2以上2倍以下である請求項1記載のチタン基複合材料。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載のチタン基複合材料を構成要素として含むことを特徴とする生体用部材。

【請求項5】 生体用部材が、歯科用又は整形外科用インプラントである請求項4記載の部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン基複合材料及びそれを用いたインプラントに関するものであり、更に詳しくは、チタン又はチタン合金のチタン系材料の母相に、酸化マグネシウム粒子を分散複合化して、その機械的特性を顕著に向上させた新規チタン基複合材料及びその用途に関するものである。本発明は、軽量で各種雰囲気における耐食性に優れるのみならず、更に、生体適合性にも優れたチタンの、強度や耐力などの機械的特性を改善する技術として有用である。

【0002】

【従来の技術】一般に、チタンならびにその合金は、軽量で耐食性が良好であるため、空航機などの各種輸送機器、建築材料、化学プラント材料、発電用プラント材料などへの応用が進んでいる。また、近年では、これらのチタン系材料は、その生体適合性に着目して、各種人工骨などの生体材料としての用途も広がってきている。それらの内、純チタンは、弾性限界ないし耐力が小さいため(例えば、JISの規定では、2種純チタン展伸材で耐力215MPa以上)、強度の要求される用途へは、Ti-6Al-4Vなどのチタン合金が使用されてきた。

【0003】しかし、これらの合金に用いられる合金元素には、いくつかの問題があり、例えば、(1)希少、ないしは高価である、(2)毒性が懸念される、といった問題が存在する。特に、最近、使用量の拡大している生体材料においては、上記(2)の点は重大な問題である。そのため、例えば、バナジウム(V)の毒性が指摘されるTi-6Al-4Vに代わる合金として、新しい材料が開発されている。例えば、Ti-6Al-7Nb (ISO 5832-11、ASTM F1295-9

7a)、Ti-13Nb13Zr (ASTM F1713-96)が既に規格化され、また、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (特開平10-219375号「チタン合金とこれを用いた硬質組織代替材」)など、合金元素の安全性のみならず、弾性率をも調整したものも開発されてきている。

【0004】しかし、これらの新合金は、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)といった、バナジウム(V)以上に希少かつ高価な合金元素を使用している。そのうえ、これらの合金元素の添加量によっては、その融点が、チタンの融点(1668℃)以上に高温となり、それらの製造ならびに加工プロセスがより困難になるといった問題が存在している。このような合金化の方法によらずに、機械的特性を改善するひとつの方法として、複合材料化があげられる。これまでに、航空宇宙分野におけるセラミック長繊維強化チタン合金(SiC繊維強化チタン合金など)の開発や、自動車部材への利用を想定した、炭化チタン(TiC)粒子分散強化チタン合金、あるいは、ホウ化チタン(TiB)粒子分散強化チタン合金、などが開発されている。

【0005】これらの先行技術を示す文献として、

(1)「炭化物分散耐摩耗チタン合金の開発」高橋他、まてりあ、vol. 34 [5], (1995, 620-622.)、(2)「The Young's moduli of in situ Ti/TiB composites obtained by rapid solidification processing」z. FAN et al., J. Mater. Sci., vol. 29, (1994), 1127-1134、ならびに、(3)「粉末冶金法による低コスト・高性能チタン基複合材料の開発」斎藤他、まてりあ、vol. 34 [5], (1995), 611-613、があげられる。

【0006】しかし、例えば、セラミック長繊維を複合化したものは、非常に高コストであるのみならず、機械的特性などが繊維の軸方向に依存して、極端な異方性を示す特殊な材料である。また、TiCないしTiB粒子分散強化チタン合金は、あくまで自動車用とその耐摩耗性、剛性、耐熱性を向上させることを目的としたものであって、生体材料への適用は全く考慮されていない。このように、純チタンは、弾性限界ないし耐力が小さいため、強度の要求される用途への利用には制限があり、また、これまでに開発されたチタン合金は、合金元素に由来する問題が存在し、特に、合金元素の毒性が問題となる生体材料においては、安全かつ安価で、しかも、機械的特性の優れた新しい材料の開発が求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、従来の技術が十分に成し得なかった上記課題へ応えることを目標と

して、生体用チタン基材料の開発研究を鋭意推進する過程で、チタンやチタン合金のチタン系材料の母相に、酸化マグネシウム粒子を分散複合化することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、純チタン、又は各種チタン合金を母相とし、酸化マグネシウム(MgO)粒子を分散複合化した、粉末焼結法により作製されるチタン基複合材料を提供することを目的とするものである。また、本発明は、上記チタン基複合材料を用いて構築された各種生体用部材を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) チタン系材料の母相に、酸化マグネシウム粒子を分散複合化して強度を向上させたチタン基複合材料であって、(a) チタン又はチタン合金に酸化マグネシウム粒子を混合する、(b) 上記混合粉末を粉末焼結法により焼結する、ことにより作製されたチタン基複合材料。

(2) 酸化マグネシウム粒子の体積分率が、0.1～7.5vol%の範囲である前記(1)記載のチタン基複合材料。

(3) 酸化マグネシウムの原料粒径が、チタン原料粒径の1/2以上2倍以下である前記(1)記載のチタン基複合材料。

(4) 前記(1)から(3)のいずれかに記載のチタン基複合材料を構成要素として含むことを特徴とする生体用部材。

(5) 生体用部材が、歯科用又は整形外科用インプラントである前記(4)記載の部材。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳細に説明する。本発明では、チタン系材料として、純チタン、及び各種チタン合金が用いられる。本発明において、「チタン系材料」とは、純チタン、各種チタン合金、又はそれらと同効の材料を意味する。この場合、チタン合金は、特に、安全かつ安価で、生体適合性に優れたものが好ましい。上記チタン系材料に混合される酸化マグネシウム(MgO)粒子としては、粒径200 μ m以下、好ましくは200～90 μ mのものが使用される。この酸化マグネシウム粒子は、酸化マグネシウム粒子の体積分率(Vf)が、0.1～7.5vol%の範囲であることが好ましく、また、酸化マグネシウムの原料粒径が、チタン原料粒径の1/2以上2倍以下であることが好ましい。

【0010】このように、MgO粒子の体積分率(Vf)は、望ましくは0.1～7.5vol%の範囲であり、また、MgOの原料粒径は、望ましくはチタン原料粒径の1/2以上2倍以下である。上記MgOの原料粒径の範囲の限定は、以下のような理由による。すなわち、MgO粒径が純チタン粒径に比較して小さすぎる

と、一部の純チタン粒子を取り囲むようにMgO粒子が分布して、それが純チタンマトリックスの焼結を阻害するために、機械的特性が低下する可能性がある。一方、MgO粒径が大きすぎると、それらの粗大なMgO粒子が破壊源として作用するため、やはり機械的特性の低下をもたらす可能性がある。これらのことから、MgOの原料粒径が、チタン原料粒径の1/2以上2倍以下であることが望ましい。

【0011】酸化マグネシウム粉末は、必要により、予め焼成して残存CO₂、H₂Oを除去して使用される。上記チタン原料粉末と酸化マグネシウム粉末を所定の比率で混合して原料粉末を調製し、これを粉末焼結法により焼結して緻密な焼結体を作製する。この焼結体は、例えば、上記原料粉末を黒鉛ダイスに充填し、温度700℃程度、プレス圧55MPa程度の真空ホットプレスによって作製される。しかし、これらの方法に制限されるものではなく、これらと同効の焼結法であれば同様に使用することができる。上記方法によって作製される本発明のチタン基複合材料は、生体適合性を有し、しかも、純チタンに比べて高い弾性限界ないしは耐力を有するので、例えば、生体用部材の新素材として有用である。

【0012】このように、本発明のチタン基複合材料は、純チタンの欠点であった弾性限界ないし耐力の小ささを克服し、しかも、従来のチタン合金において懸念されてきた合金元素に由来する問題とは無縁であることを実現化するものである。また、本発明の、このような粒子分散による材料特性の強化効果は、純チタンのみならず、各種チタン合金に対しても同様に期待できるものである。また、マグネシウムイオン(Mg²⁺)は、体液に含まれる主要な無機成分のひとつで、なおかつ必須元素でもある。例えば、ヒトの血漿に含まれる陽イオンのなかでは、ナトリウム(Na⁺、142mmol/L)、カリウム(K⁺、4mmol/L)、カルシウム(Ca²⁺、2.5mmol/L)に次いで、1mmol/Lと4番目に濃度が高い(「生体用金属材料の体内における損傷と生体反応」山本、材料科学、vol. 35

[6]、(1998)、264-270。)

【0013】このため、例えば、本発明に係るチタン基複合材料製インプラントを生体内へ埋入すると、表面に露出したMgOが徐々に分解して、Mg²⁺を溶出するとともに、近傍の体液pHをアルカリ性側へ変化させる作用を有するものと考えられる。このため、本発明のチタン基複合材料は、骨成分であるアパタイトの、インプラント表面への沈着を促進する効果が期待できる。したがって、本発明は、従来からのチタン及びその合金の用途である各種輸送機器や建築材料などとして好適に使用される新素材を提供するのみならず、チタン系材料の生体材料への一層の利用の促進を可能とする。

【0014】

【作用】本発明は、チタン系材料のチタン又はチタン合

金を母相とし、これに酸化マグネシウム粒子を分散複合化した、粉末焼結法で作製されたチタン基複合材料であり、ここで、酸化マグネシウム粒子の体積分率は、0.1～7.5vol%の範囲であり、また、酸化マグネシウムの原料粒径は、チタン原料粒径の1/2以上2倍以下である場合に、機械的特性が顕著に向上化する。すなわち、後記する実施例に示されるように、酸化マグネシウム粒子の体積分率が7.5vol%付近まで引張強度は向上する。また、酸化マグネシウムの原料粒径が、純チタン原料粉末粒径の1/2以上2倍以下の範囲で、特異的に優れた機械的特性が得られる。これは、MgO粒子は、その粒径が上記範囲であれば、その焼結過程において、純チタンマトリックスの焼結を阻害したり、あるいは破壊源として作用することがなく、それにより、機械的特性の向上をもたらすことによるものと考えられる。

【0015】

【実施例】以下に、本発明を、実施例を参照しつつ具体的に説明する。ただし、以下の各実施例はいずれも本発明の一例であって、これらによって本発明は何ら制限を受けるものではない。

実施例1～3

(1) 焼結体の作製

MgO粉末（粒径200 μ m以下）を1000℃で焼成して残存CO₂、H₂Oを除去したものと、純チタン粉末（粒径45 μ m以下）を、MgOのVfが所定の比率（3、5、7vol%）となるように混合して原料粉末を得た。これを外径40mm内径20mmの黒鉛ダイスに4.5g充填し、温度700℃、プレス圧55MPa、保持時間30分の真空ホットプレス法によって、直径20mm厚さ3mmの緻密な焼結体を得た。

(2) 引張試験

これらの焼結体から、幅2mm厚さ0.5mm標点間距離10mmの引張試験片を5本作製し、室温で引張試験を実施した。

【0016】実施例4～9

上記のMgO粉末を、目開き寸法90 μ mのふるいを使って、粒径200～90 μ mならびに粒径90 μ m以下のMgO粉末とした他は、上記方法と同様にして得た焼結体について、同様な引張試験を実施した。

【0017】実施例10

また、目開き寸法25 μ mのふるいを用いて、MgO粉末を更に分級し、90～25 μ mのMgO粉末としたものについて、Vf5vol%として同様に一連の実験を実施した。

【0018】比較例1

また、上記純チタン粉末単独で、上記と同様の方法で得た焼結体について、同様な引張試験を実施した。

【0019】比較例2～4

更に、200 μ m以下、200～90 μ m、そして、90 μ m以下のMgO粉末それぞれについて、Vf10vol%とした他は、上記と同様の方法で得た焼結体について、同様な引張試験を実施した。

【0020】比較例5

更にまた、目開き寸法25 μ mのふるいを用いて得た25 μ m以下のMgO粉末を用いて、Vf5vol%として同様に一連の実験を実施した。

【0021】各実施例及び比較例の引張試験結果を表1及び表2に示す。また、表1に示した得られた引張強度の値をVfに対してプロットしたものが図1である。図1に示したグラフの曲線から、MgO粒径200 μ m以下、200～90 μ m、90 μ m以下のいずれにおいても、Vf7.5vol%付近まで引張強度は純チタン（比較例1）よりも大きいことが明らかである。

【0022】表1に、温度700℃、プレス圧55MPa、保持時間30分の真空ホットプレス法によって得た、種々のMgOのVfと粒径分布を有する試料の室温における引張強度の結果を示す。

【0023】

【表1】

MgOのVf	MgO 粒径 200 μ m 以下	MgO 粒径 200-90 μ m	MgO 粒径 90 μ m 以下
0vol%	520MPa (比較例1)	***	***
3vol%	710MPa (実施例1)	720MPa (実施例4)	700MPa (実施例7)
5vol%	700MPa (実施例2)	720MPa (実施例5)	690MPa (実施例8)
7vol%	630MPa (実施例3)	650MPa (実施例6)	600MPa (実施例9)
10vol%	450MPa (比較例2)	500MPa (比較例3)	320MPa (比較例4)

【0024】表2に、温度700℃、プレス圧55MPa、保持時間30分の真空ホットプレス法によって得た、種々のMgO粒径分布を有するVf5vol%の試

料について、引張強度と伸び値を求めた結果を示す。

【0025】

【表2】

MgO 粒径分布	200 μ m 以下 (実施例2)	200-90 μ m (実施例5)	90-25 μ m (実施例10)	25 μ m 以下 (比較例5)
引張強度	700MPa	720MPa	730MPa	410MPa
伸び値	8.8%	8.9%	9.3%	5.0%

【0026】上記表2において、実施例2及び5は、上記表1と同じものである。また、実施例10と比較例5

は、目開き寸法25 μ mのふるいを用いてMgO粉末を更に分級し、得られたものである。この結果から、Mg

〇粒径について、純チタン原料粉末粒径 $45\mu\text{m}$ の $1/2$ にはほぼ相当する $25\mu\text{m}$ を境とし、大きく特性が変化することがわかった。また、純チタン粒径の2倍にあたる $90\mu\text{m}$ 以上の MgO 粒子からなる実施例5と、それ以下の実施例10では、明らかに後者の方が優れた特性を示している。

【0027】図2は、本発明の実施例2 (MgO 粒径 $200\mu\text{m}$ 以下、 $5\text{vol}\%$ 、 700°C 、 55MPa で30分間真空ホットプレスしたもの)で得られた5本の試験片のうちひとつ、そして、比較例1 (純チタン、同一原料、同一ホットプレス条件で作製したもの)で得られた5本の試験片のうちひとつについて、その引張試験における応力-ひずみ曲線を示したものである。この曲線から、純チタン、本発明品各々の弾性限界における応力と伸びの値を読み取ると、それぞれ、 380MPa で 4.4% 、 650MPa で 6.5% である。このように、本発明の MgO 粒子分散複合化によって、弾性限界が純チタンと比べて二倍近く改善されることがわかる。

【0028】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明は、純チタン又はチタン合金のマトリックスに酸化マグネシウム粒子

を分散複合化した、粉末焼結法により作製されたチタン基複合材料及びその用途に係るものであり、本発明により、以下のような格別の効果が奏される。

(1) 強度や耐力などの機械的特性の改善された新しいチタン基複合材料を提供することができる。

(2) 本発明のチタン基複合材料は、特に、純チタンを母相としたときに、弾性限界ないしは耐力を顕著に向上させる効果が得られる。

(3) また、各種チタン合金を母相としたときも、強度向上及び生体親和性向上効果が得られる。

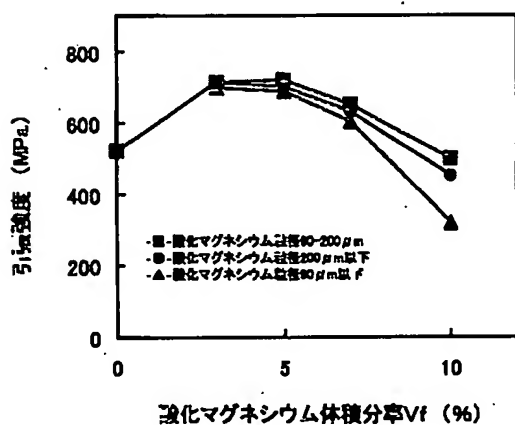
(4) 本発明は、生体材料やその他のチタン及びその合金の用途において、従来製品にない優れた特性を有する材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

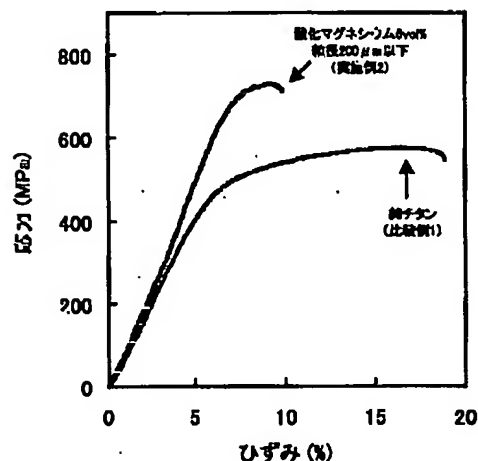
【図1】種々の MgO の V_f と粒径分布を有する試料の室温における引張試験の結果を示す (MgO の V_f に対して引張強度値をプロットしたものである)。

【図2】本発明の実施例2で得られた試験片と比較例1で得られた試験片の引張試験における応力-ひずみ曲線を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C059 AA08
4C081 AB03 BA15 BB08 CG03 DA01
4K018 AA06 AB01 AC01 DA32 EA01
KA70

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.